

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001 年 6 月 14 日 (14.06.2001)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/42326 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C08G 2/18 (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大川 秀俊  
(21) 国際出願番号: PCT/JP00/08542 (OKAWA, Hidetoshi) [JP/JP], 山本 薫 (YAMAMOTO,  
Kaoru) [JP/JP]; 〒416-8533 静岡県富士市宮島973番  
(22) 国際出願日: 2000 年 12 月 1 日 (01.12.2000) 地 ポリプラスチック株式会社内 Shizuoka (JP).  
(25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 古谷 馨, 外 (FURUYA, Kaoru et al.); 〒  
103-0007 東京都中央区日本橋浜町2-17-8 浜町花長  
(26) 国際公開の言語: 日本語 ビル6階 Tokyo (JP).  
(30) 優先権データ: (81) 指定国 (国内): BR, CN, US.  
特願平 11/352101 1999 年 12 月 10 日 (10.12.1999) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,  
特願平 11/352249 1999 年 12 月 10 日 (10.12.1999) JP DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ポリブ 添付公開書類:  
ラスチックス株式会社 (POLYPLASTICS CO., LTD.) — 国際調査報告書  
[JP/JP]; 〒541-0052 大阪府大阪市中央区安土町2丁目 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
3番13号 Osaka (JP). 各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYACETAL COPOLYMER

(54) 発明の名称: ポリアセタール共重合体

(57) Abstract: A resin material which has improved rigidity while retaining excellent properties inherent in a polyacetal resin, such as appearance, sliding properties, and thermal stability. The polyacetal copolymer is obtained by copolymerizing (A) 100 parts by weight of trioxane with (B) 0.0005 to 2 parts by weight of (B-1) a compound having three or more glycidyl groups per molecule or (B-2) a compound having two or more epoxy groups per molecule and (C) 0 to 20 parts by weight of a cyclic ether compound copolymerizable with trioxane, and has a total terminal group content of 15 to 150 mmol/kg when the ingredient (B) was the compound (B-2).

(57) 要約:

ポリアセタール樹脂が有する優れた外観、摺動性、熱安定性等の諸特性を維持しつつ剛性を改善した樹脂材料を提供する。すなわち、(A) トリオキサン 100重量部、(B-1) 1分子中にグリシジル基を3個以上有する化合物または(B-2) 1分子中にエポキシ基を2個以上有する化合物である(B) 0.0005～2重量部及び(C) トリオキサンと共重合可能な環状エーテル化合物0～20重量部を共重合して得られ、(B) が(B-2) であるとき総末端基量が15～150mmol/kgであるポリアセタール共重合体である。

WO 01/42326 A1

## 明 細 書

### ポリアセタール共重合体

#### 発明の属する技術分野：

本発明は、剛性が高く、クリープ特性に優れ、更には表面硬度が高く摺動特性にも優れたポリアセタール共重合体に関する。

#### 従来技術：

ポリアセタール樹脂は、機械的特性、熱的特性、電気的特性、摺動性、成形性等において、優れた特性を持っており、主に構造材料や機構部品等として電気機器、自動車部品、精密機械部品等に広く使用されている。しかし、ポリアセタール樹脂が利用される分野の拡大に伴い、要求特性は益々高度化、複合化、特殊化する傾向にある。そのような要求特性として、ポリアセタール樹脂が本来有する優れた摺動性、外観等を維持したまま、剛性の一層の向上が要求される場合がある。このような要求に対し、単に剛性を向上させるだけの目的であれば、ポリアセタール樹脂に繊維状フィラー等を充填する方法が一般的であるが、この方法では、繊維状フィラー等の充填による成形品の外観不良や摺動特性の低下等の問題、更には靱性低下の問題がある。また、ポリアセタールコポリマーにおいては共重合させるモノマー量を減少させることにより、摺動性や外観を実質的に損なうことなく剛性を向上させることが知られている。しかしながら、モノマー減量の手法においては、靱性が低下するのみならずポリマーの熱安定性も低下する等の問題が生じ、必ずしも要求に応え得るものではなかった。

このような従来技術の問題点に鑑み、本発明者は、ポリアセタール樹脂が本来有する優れた諸特性を維持しつつ、剛性を向上させるためには、ポリアセタール

樹脂のポリマー骨格自体の変性とかかるポリマーを基体とする樹脂組成物の設計が、課題解決の重要な鍵を握るものと推測した。

このようなポリアセタール樹脂のポリマー骨格自体の変性に関して、特開平3-170526号公報等には、トリオキサンとエチレンオキシド、1,3-ジオキソラン、1,3-ジオキセパン、1,3,5-トリオキセパン、1,3,6-トリオキソカンから選ばれた少なくとも1種の環状エーテル化合物およびグリシジルフェニルエーテル、スチレンオキシド、グリシジルナフチルエーテルから選ばれた少なくとも一つの化合物を共重合した変性ポリアセタール共重合体が開示されている。しかしながら、この変性ポリアセタール共重合体は、結晶化速度増大による成形性の改善、特にハイリサイクル性を目的としたものであり、しかも、本発明者らの検討によれば、これらの共重合体は熱安定性に劣るものであった。

#### 発明の開示

本発明の目的は、上記の如き課題を解決し、ポリアセタール樹脂が有する優れた外観、摺動性、熱安定性等の諸特性を維持しつつ剛性を改善した樹脂材料を提供することにある。

本発明者は、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、特定の多官能化合物を共重合することによって分岐・架橋構造を導入したポリアセタール共重合体により、上述の課題が解決することを見出し、本発明に達した。また、共重合体の末端基量を制御したポリアセタール共重合体により、上述の課題が解決することを見出し、本発明に達した。

本発明は、(A) トリオキサン 100重量部、(B-1) 1分子中にグリシジル基を3個以上有する化合物または(B-2) 1分子中にエポキシ基を2個以上有する化合物である(B) 0.0005～2重量部及び(C) トリオキサンと共重合可能な環状エーテル化合物0～20重量部を共重合して得られ、(B) が(B-1) であるとき総末端基量が

15～150mmol/kgであるポリアセタール共重合体である。

環状エーテル化合物 (C) の共重合割合が0.01～15重量部であり、ポリアセタール共重合体が重量平均分子量10000～500000であることが好ましい。

さらに本発明は、(A) トリオキサン 100重量部、(B-2) 1分子中にエポキシ基を2個以上有する化合物0.0005～2重量部及び(C) トリオキサンと共重合可能な環状エーテル化合物0～20重量部を、カチオン重合触媒を用いて共重合してポリアセタール共重合体を製造するに当たり、アルコキシ基含有化合物を添加して、得られるポリアセタール共重合体の総末端基量を15～150mmol/kgに制御することを特徴とするポリアセタール共重合体の製造方法も提供する。

本発明は(B-1) が(B-1) である形態と(B) が(B-2) である形態とを含む。即ち、本発明のポリアセタール共重合体は、(A) トリオキサン及び(B-1) 1分子中にグリシジル基を3個以上有する化合物を必須成分とし、好ましくは更に(C) トリオキサンと共重合可能な環状エーテル化合物を加えて共重合して得られるものである。また、本発明のポリアセタール共重合体は、(A) トリオキサン及び(B-2) 1分子中にエポキシ基を2個以上有する化合物を必須成分とし、好ましくは更に(C) トリオキサンと共重合可能な環状エーテル化合物を加えて共重合して得られるものである。

#### 発明の詳細な説明：

以下、本発明のポリアセタール共重合体について詳細に説明する。

本発明において用いられるトリオキサン(A) とは、ホルムアルデヒドの環状三量体であり、一般的には酸性触媒の存在下でホルムアルデヒド水溶液を反応させることによって得られ、これを蒸留等の方法で精製して用いられる。重合に用いられるトリオキサンは液状であり、その温度は65～135℃であることが好ましい。

次に、本発明で使用する(B-1) 1分子中にグリシジル基を3個以上有する化合

物としては、トリグリシジルエーテル化合物、テトラグリシジルエーテル化合物からなる群から選ばれるものが好ましい。その例としては、グリセロールトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ソルビタンポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル等が挙げられる。これらの化合物は単独で又は2種以上を併用して、トリオキサン (A) との共重合に供することができる。本発明において、(B-1) 1分子中にグリシジル基を3個以上有する化合物は、(A) トリオキサン 100重量部に対して0.0005～2重量部の範囲となるように使用する。好ましくは0.001～1重量部の範囲、特に好ましくは0.003～0.5重量部の範囲で使用するのがよい。かかる(B-1)成分の使用量が0.0005重量部よりも少ない場合には、目的とする特性を有するポリアセタール共重合体を得るのが難しく、また2重量部よりも多い場合には得られるポリアセタール共重合体の成形加工性、耐衝撃性、表面特性が低下し、何れも好ましくない。

次に、本発明で使用する(B-2)成分は、1分子中にエポキシ基を2個以上有する化合物であり、その中でも、特にジグリシジルエーテル化合物、トリグリシジルエーテル化合物、テトラグリシジルエーテル化合物からなる群から選ばれるものが好ましい。その例としては、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、ヘキサメチレングリコールジグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリブチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ソル

ビタンポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル等が挙げられる。これらの化合物は単独で又は2種以上を併用して、トリオキサン(A)との共重合に供することができる。本発明において、(B-2) 1分子中にエポキシ基を2個以上有する化合物は、(A) トリオキサン 100重量部に対して0.0005～2重量部の範囲となるように使用する。好ましくは0.001～1重量部の範囲、特に好ましくは0.003～0.5重量部の範囲で使用するのがよい。かかる(B-2)成分の使用量が0.0005重量部よりも少ない場合には、目的とする特性を有するポリアセタール共重合体を得るのが難しく、また2重量部よりも多い場合には得られるポリアセタール共重合体の成形加工性、耐衝撃性、表面特性が低下し、何れも好ましくない。

次に、本発明に使用するトリオキサン(A)と共重合可能な環状エーテル化合物(C)としては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、エピクロロヒドリン、エピブromoヒドリン、スチレンオキシド、オキセタン、3,3-ビス(クロルメチル)オキセタン、テトラヒドロフラン、トリオキセパン、1,3-ジオキサラン、プロピレングリコールホルマール、ジエチレングリコールホルマール、トリエチレングリコールホルマール、1,4-ブタンジオールホルマール、1,5-ペンタンジオールホルマール、1,6-ヘキサジオールホルマール等が挙げられ、その中でもエチレンオキシド、1,3-ジオキサラン、ジエチレングリコールホルマール、1,4-ブタンジオールホルマールが好ましい。これら環状エーテル化合物(C)の使用量は、得られるポリアセタール共重合体の剛性、耐薬品性等を考慮すると、(A) トリオキサン 100重量部に対して1種又は2種以上で合わせて0～20重量部、好ましくは0.01～15重量部、特に好ましくは0.1～10重量部である。

(B) が(B-1)であるとき、本発明のポリアセタール共重合体の製造においては、上記成分の他に分子量を調整する成分を併用することができる。分子量を調整す

る成分としては、不安定末端を形成することのない連鎖移動剤、即ち、メチラール、メトキシメチラール、ジメトキシメチラール、トリメトキシメチラール、オキシメチレンジー n -ブチルエーテル等のアルコキシ基を有する化合物などが例示される。本発明においては、これら分子量調整剤の使用量を調整することにより、得られるポリアセタール共重合体が適度の分子量を有するものとなるように分子量を調節するのが好ましい。

(B) が (B-2) であるとき、本発明のポリアセタール共重合体の製造においては、上記成分の他に分子量を調整する成分を併用し、末端基量を調整することに特徴がある。分子量を調整する成分としては、不安定末端を形成することのない連鎖移動剤、即ち、メチラール、メトキシメチラール、ジメトキシメチラール、トリメトキシメチラール、オキシメチレンジー n -ブチルエーテル等のアルコキシ基を有する化合物が例示される。本発明においては、これら分子量調整剤の使用量を調整することにより、生成するポリアセタール共重合体の総末端基量を 15~150mmol/kg に調整したものであり、好ましくは総末端量を 20~100mmol/kg に調整したものである。総末端基量が過少の場合には、流動性が著しく悪く、射出成形等の加工が非常に困難となる。また、総末端基量が過多の場合には、熔融粘度が著しく低下し、押出し等の製造工程において、ペレット化することが不可能となる、あるいは著しい靱性の低下が生じ、好ましくない。

上記の如きモノマー成分及びコモノマー成分からなる本発明のポリアセタール共重合体を製造するにあたり、触媒としては、一般にカチオン重合触媒が用いられる。具体的には、四塩化鉛、四塩化スズ、四塩化チタン、三塩化アルミニウム、塩化亜鉛、三塩化バナジウム、三塩化アンチモン、五フッ化リン、五フッ化アンチモン、三フッ化ホウ素、三フッ化ホウ素ジエチルエーテラート、三フッ化ホウ素ジブチルエーテラート、三フッ化ホウ素ジオキサネート、三フッ化ホウ素アセチックアンハイドレート、三フッ化ホウ素トリエチルアミン錯化合物等の三フッ

化ホウ素配位化合物、過塩素酸、アセチルパークロレート、*t*-ブチルパークロレート、ヒドロキシ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、*p*-トルエンスルホン酸等の無機および有機酸、トリエチルオキソニウムテトラフロロボレート、トリフェニルメチルヘキサフロロアンチモネート、アリルジアゾニウムヘキサフロロホスフェート、アリルジアゾニウムテトラブフロロボレート等の複合塩化合物、ジエチル亜鉛、トリエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライド等のアルキル金属塩、ヘテロポリ酸、イソポリ酸等の1種又は2種以上が挙げられる。その中でも特に三フッ化ホウ素、三フッ化ホウ素ジエチルエーテラート、三フッ化ホウ素ジブチルエーテラート、三フッ化ホウ素ジオキサネート、三フッ化ホウ素アセチックアンハイドレート、三フッ化ホウ素トリエチルアミン錯化合物等の三フッ化ホウ素配位化合物が好ましい。これらのカチオン重合触媒はそのままでも、有機溶剤等で予め希釈して用いることもでき、その調製方法は特に限定されない。

本発明のポリアセタール共重合体の製造方法は、特に限定されるものではないが、一般的には液状化した(A) トリオキサン、上記の(B-1) 1分子中にグリシジル基を3個以上有する化合物または(B-2) 1分子中にエポキシ基を2個以上有する化合物、(C) 環状エーテル化合物を主としてカチオン重合触媒を用いて重合させ、固体粉塊状のポリマーを得る塊状重合により行う。重合装置は特に限定されるものではなく、公知の装置が使用され、バッチ式、連続式等、いずれの方法も可能である。また、重合温度は65～135℃に保つことが好ましい。

重合後の触媒の失活は、重合反応後、重合機より排出される生成反応物、あるいは、重合機中の反応生成物に塩基性化合物或いはその水溶液等を加えて行う。重合触媒を中和し失活するための塩基性化合物としては、アンモニア、或いはトリエチルアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミン、トリブタノールアミン等のアミン類、或いはアルカリ金属、アルカリ土類金属の水酸化物塩類、そ



の他公知の触媒失活剤が用いられる。また、重合反応後、生成物にこれらの水溶液を速やかに加え、失活させることが好ましい。かかる重合方法および失活方法の後、必要に応じて更に、洗浄、未反応モノマーの分離回収、乾燥等を従来公知の方法にて行う。更に、不安定末端部の分解除去または安定物質による不安定末端の封止等、必要に応じて公知の方法にて安定化处理を行い、必要な各種安定剤を配合する。ここで用いられる安定剤としては、ヒンダードフェノール系化合物、窒素含有化合物、アルカリ或いはアルカリ土類金属の水酸化物、無機塩、カルボン酸塩等のいずれか1種または2種以上を挙げることができる。

上記のようにして得られる(B-1)を含むポリアセタール共重合体は、その重量平均分子量が10000～500000であることが好ましく、特に好ましくは20000～100000である。

他方、(B-2)を含むポリアセタール共重合体は、その重量平均分子量が10000～500000であることが好ましく、特に好ましくは20000～150000である。末端基については、 $^1\text{H-NMR}$ により検出されるヘミホルマル量が0～4 mmol/kgであることが好ましく、特に好ましくは0～2 mmol/kgである。4 mmol/kgを越える場合には、成形時にポリマー分解に伴う発泡等の問題が生じてしまう。ヘミホルマル末端基量を上記範囲に制御するためには、重合に供するモノマー、モノマー総量中の不純物、特に水分を20ppm以下にするのが好ましく、特に好ましくは10ppm以下である。

更に、本発明のポリアセタール共重合体には、必要に応じて、熱可塑性樹脂に対する一般的な添加剤、例えば染料、顔料等の着色剤、滑剤、核剤、離型剤、帯電防止剤、界面活性剤、或いは、有機高分子材料、無機または有機の繊維状、粉体状、板状の充填剤等を1種または2種以上添加することができる。

## 実施例

以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。尚、実施例における評価は次の方法で行った。

[引張強度]

射出成形機を用いてダンベル型試験片を成形し、ASTM D638法に準じて測定を行った。

[曲げ弾性率]

射出成形機を用いて試験片を成形し、ASTM法に準じて測定を行った。

[末端基分析]

物性評価に用いたポリマーをヘキサフルオロイソプロパノール $d_2$ に溶解し、 $^1\text{H}$ -NMR測定を行った。各末端に対応するピーク面積より定量した。

実施例①-1～①-9

外側に熱（冷）媒を通すジャケットが付き、断面が2つの円が一部重なる形状を有するバレルと、パドル付き回転軸で構成される連続式混合反応機を用い、パドルを付した2本の回転軸をそれぞれ150rpmで回転させながら、(A) トリオキサン、(B-1) 1分子中にグリシジル基を3個以上有する化合物、(C) 環状エーテル化合物を表①-1に示す割合で加え、更に分子量調節剤としてメチラル、同時に触媒の三フッ化ホウ素0.005重量部を重合機に連続的に供給しながら塊状重合を行った。重合機から排出された反応生成物は速やかに破碎機に通しながら、トリエチルアミンを0.05重量%含有する60℃の水溶液に加え触媒を失活した。さらに、分離、洗浄、乾燥後、粗ポリアセタール共重合体を得た。次いで、この粗ポリアセタール共重合体100重量部に対して、トリエチルアミン5重量%水溶液を4重量部、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕を0.3重量部添加し、2軸押出機にて210℃で熔融混練し不安定部分を除去した。得られたポリアセタール共重合体は、ヘキサフルオロイソプロパノール $d_2$ を溶媒とする $^1\text{H}$ -NMR測定により、

その構造を共重合組成を確認した。

上記の方法で得たポリアセタール共重合体 100重量部に、安定剤としてペンタエリスリチル-テトラキス〔3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕を0.03重量部、およびメラミン0.15重量部を添加し、2軸押出機にて210℃で熔融混練し、ペレット状のポリアセタール共重合体を得た。前述の方法で評価した評価結果を表①-1に示す。

#### 比較例①-1～①-3

(B-1) 1分子中にグリシジル基を3個以上有する化合物を使用せずに調製された分岐架橋構造を持たないポリアセタール共重合体について、実施例①と同様にしてペレット状のポリアセタール共重合体を得て、評価した。結果を表①-1に示す。更に(B-1) 1分子中にグリシジル基を3個以上有する化合物を多量に用いてポリアセタール共重合体を調製した。得られた共重合体は架橋度が高く、流動性に劣り、射出成形不可能であった。

#### 実施例②-1～②-10

外側に熱（冷）媒を通すジャケットが付き、断面が2つの円が一部重なる形状を有するバレルと、パドル付き回転軸で構成される連続式混合反応機を用い、パドルを付した2本の回転軸をそれぞれ150rpmで回転させながら、(A) トリオキサン、(B-2) 1分子中にエポキシ基を2個以上有する化合物、(C) 環状エーテル化合物を表②-1に示す割合で加え、更に分子量調節剤としてメチラール、同時に触媒の三フッ化ホウ素0.005重量部を重合機に連続的に供給しながら塊状重合を行った。尚、モノマー中に含まれる水分量は、実施例②-1～②-9は4ppm、実施例②-10は15ppmであった。重合機から排出された反応生成物は速やかに破碎機に通しながら、トリエチルアミンを0.05重量%含有する60℃の水溶液に加え触媒を失活した。さらに、分離、洗浄、乾燥後、粗ポリアセタール共重合体を得

た。次いで、この粗ポリアセタール共重合体 100重量部に対して、トリエチルアミン 5 重量%水溶液を 4 重量部、ペンタエリスリチルーテトラキス〔3- (3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート〕を 0.3重量部添加し、2軸押出機にて 210℃で熔融混練し不安定部分を除去した。得られたポリアセタール共重合体は、ヘキサフルオロイソプロパノール  $d_7$  を溶媒とする  $^1\text{H}$ -NMR測定により、その構造を共重合組成を確認した。

上記の方法で得たポリアセタール共重合体 100重量部に、安定剤としてペンタエリスリチルーテトラキス〔3- (3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート〕を0.03重量部、およびメラミン0.15重量部を添加し、2軸押出機にて 210℃で熔融混練し、ペレット状のポリアセタール共重合体を得た。前述の方法で評価した評価結果を表②-1に示す。

#### 比較例②-1～②-5

比較例②-1～②-3では、(B-2) 1分子中にエポキシ基を2個以上有する化合物を使用せずに、また比較例②-4～②-5ではメチラール量を変えて調製されたポリアセタール共重合体について、実施例と同様にしてペレット状のポリアセタール共重合体を得て、評価した。結果を表②-1に示す。

表 ①-1

		ポリアセタル 共重合体 ; ポリマー組成					引張強度 (MPa)	曲げ弾性率 (MPa)
		トリオキサン (A) 重量部	(B) 成分		(C) 成分			
			種 類	重量部	種類	重量部		
実 施 例	1	100	PETGE	0.200	DO	1.7	72	3200
	2	100	TPTGE	0.034	DO	1.7	71	3060
	3	100	TPTGE	0.068	DO	1.7	71	3040
	4	100	TPTGE	0.350	DO	1.7	70	3160
	5	100	GTGE	0.034	DO	1.7	70	3050
	6	100	TPTGE	0.068	DO	1.7	66	2750
	7	100	TPTGE	0.034	DO	1.7	67	3050
	8	100	GTGE	0.034	DO	1.7	67	3120
	9	100	TPTGE	0.068	DO	3.3	66	2750
比 較 例	1	100	—	—	DO	1.7	62	2680
	2	100	—	—	DO	3.3	61	2230
	3	100	TPTGE	3.0	DO	1.7	*	*

注) 表①-1 中の略称と詳細名称

PETGE : ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル

TPTGE : トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル

GTGE : グリセロールトリグリシジルエーテル

DO : 1,3 -ジオキソラン

\* : 成形不可能

表 ②-1

	ポリエステル 共重合体；ポリマー組成						末端 分 析		物 性 値	
	トリオザン (A) 重量部	(B) 成分		(C) 成分		総末端基量 (mmol/kg)	ヘミホルマ ー 量 (mmol/kg)	引張 強度 (MPa)	曲げ弾 性率 (MPa)	
		種 類	重量部	種 類	重量部					
実 施 例	1	100	BDGE	0.110	D0	1.7	41	0.3	70	3090
	2	100	BDGE	0.220	D0	1.7	50	0.4	71	3100
	3	100	BDGE	0.220	D0	1.7	35	0.3	69	2950
	4	100	PETGE	0.200	D0	1.7	45	0.3	72	3200
	5	100	TPTGE	0.034	D0	1.7	41	0.2	71	3060
	6	100	TPTGE	0.068	D0	1.7	50	0.3	71	3040
	7	100	TPTGE	0.350	D0	1.7	60	0.3	70	3160
	8	100	GTGE	0.034	D0	1.7	41	0.2	70	3050
	9	100	TPTGE	0.068	D0	3.3	45	0.2	66	2750
	10	100	TPTGE	0.068	D0	1.7	50	5	69*1	2970*1
比 較 例	1	100	—	—	D0	1.7	35	0.1	62	2680
	2	100	—	—	D0	1.7	60	0.2	63	2730
	3	100	—	—	D0	3.3	50	0.3	61	2230
	4	100	TPTGE	0.068	D0	1.7	10	0.3	*2	*2
	5	100	TPTGE	0.068	D0	1.7	200	0.3	*3	*3

注) 表②-1 中の略称と詳細名称

BDGE : 1,4 -ブタンジオールジグリシジルエーテル

PETGE : ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル

TPTGE : トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル

GTGE : グリセロールトリグリシジルエーテル

DO : 1,3 -ジオキソラン

\*1 : 成形時に発泡現象。ボイドのため、物性がやや不安定

\*2 : 粘度が高く、成形不可能

\*3 : 粘度が低過ぎて、押出機によるペレット調製不可能

## 請求の範囲

1. (A) トリオキサン 100重量部、(B-1) 1分子中にグリシジル基を3個以上有する化合物または(B-2) 1分子中にエポキシ基を2個以上有する化合物である(B) 0.0005～2重量部及び(C) トリオキサンと共重合可能な環状エーテル化合物 0～20重量部を共重合して得られ、(B) が(B-2) であるとき総末端基量が15～150mmol/kgであるポリアセタール共重合体。
2. 環状エーテル化合物(C) の共重合割合が0.01～15重量部である請求項1記載のポリアセタール共重合体。
3. ポリアセタール共重合体が、重量平均分子量10000～500000である請求項1又は2記載のポリアセタール共重合体。
4. (B) が(B-1) であり、(B-1) 1分子中にグリシジル基を3個以上有する化合物が、グリセロールトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテルからなる群より選ばれる少なくとも1種である請求項1～3の何れか1項記載のポリアセタール共重合体。
5. (B) が(B-2) であり、総末端基量が20～100mmol/kgである請求項1記載のポリアセタール共重合体。
6. (B) が(B-2) であり、(B-2) 成分が、1分子中にグリシジル基を2個有する化合物である請求項1又は5記載のポリアセタール共重合体。
7. (B) が(B-2) であり、(B-2) 成分が、1分子中にグリシジル基を3個又は4個有する化合物である請求項1又は5記載のポリアセタール共重合体。
8. (B) が(B-2) であり、ヘミホルマール末端基量が4 mmol/kg 以下である請求項1および5～7の何れか1項記載のポリアセタール共重合体。
9. (B) が(B-2) であり、(B-2) 1分子中にエポキシ基を2個以上有する化合



物が、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、グリセロールトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテルからなる群より選ばれる少なくとも1種である請求項7記載のポリアセタール共重合体。

10. (A) トリオキサン 100重量部、(B-2) 1分子中にエポキシ基を2個以上有する化合物0.0005~2重量部及び(C) トリオキサンと共重合可能な環状エーテル化合物0~20重量部を、カチオン重合触媒を用いて共重合してポリアセタール共重合体を製造するに当たり、アルコキシ基含有化合物を添加して、得られるポリアセタール共重合体の総末端基量を15~150mmol/kgに制御することを特徴とするポリアセタール共重合体の製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/08542

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int. Cl.<sup>7</sup> C08G2/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl.<sup>7</sup> C08G2/00-2/38, C08L59/00-59/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-2001	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2001	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 8-012734, A (Polyplastics Co.), 16 January, 1996 (16.01.96), page 2, left column, lines 2 to 14; page 4, left column, lines 28 to 48; page 4, right column, lines 10 to 11 (Family: none)	1-3, 5, 6, 8-10  4, 7
A		

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
26 February, 2001 (26.02.01)Date of mailing of the international search report  
06 March, 2001 (06.03.01)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08G2/18

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08G2/00-2/38, C08L59/00-59/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2001年

日本国公開実用新案公報 1971-2001年

日本国登録実用新案公報 1994-2001年

日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 8-012734, A (ポリプラスチックス株式会社)、 16. 1月. 1996 (16. 01. 96)、第2頁左欄第2行- 第14行、第4頁左欄第28行-第48行、第4頁右欄第10行- 第11行 (ファミリーなし)	1-3、5、 6、8-10  4、7
A		

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26. 02. 01

国際調査報告の発送日

06.03.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森川 聡

4 J

9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456